

Original document

5'

FORMATION OF FILM

Publication number: JP57067009

Publication date: 1982-04-23

Inventor: YAMAZAKI SHIYUNPEI

Applicant: HANDOTAI ENERGY KENKYUSHO

Classification:

- international: **C01B21/06; C01B21/068; H01L21/318; C01B21/00; H01L21/02; (IPC1-7): C01B21/06; H01L21/318**

- European:

Application number: JP19800138453 19801002

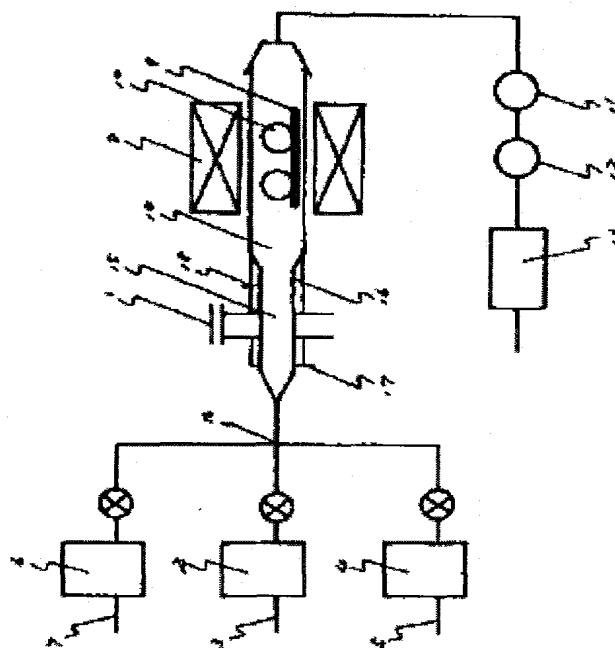
Priority number(s): JP19800138453 19801002

[View INPADOC patent family](#)[View list of citing documents](#)[Report a data error here](#)

Abstract of JP57067009

PURPOSE:To efficiently form a film of the nitride of a substrate on the surface in a prescribed thickness by bringing nitrogen or a gaseous nitride activated by induced energy such as microwaves into contact with the heated substrate.

CONSTITUTION:Hydrogen 5 is introduced into an activation chamber 15, activated by induced energy such as high frequency energy or microwave energy from a generation source 1, and introduced into a reaction furnace 14, where the activated hydrogen is brought into contact with each heated substrate 10 of silicon, germanium or the like to plasma-clean the substrate surface. A reactive gas such as nitrogen 7 or a gaseous nitride 3 such as ammonia is then introduced into the chamber 15, activated, and brought into contact with the cleaned substrate 10 to form a film of the nitride of the substrate 10 on the substrate surface in about 2-250Angstrom thickness without causing pinholes, etc. Thus, a substrate suitable for use in the manufacture of a solar battery, etc. is obtd.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

5

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—67009

⑬ Int. Cl.³
C 01 B 21/06
H 01 L 21/318

識別記号

庁内整理番号
7508—4G
7739—5F

⑭ 公開 昭和57年(1982)4月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 被膜形成方法

番21号株式会社半導体エネルギー研究所内

⑯ 特 願 昭55—138453

⑰ 出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究所

⑱ 出 願 昭55(1980)10月2日

⑲ 発 明 者 山崎舜平

東京都世田谷区北烏山7丁目21
番21号

東京都世田谷区北烏山7丁目21

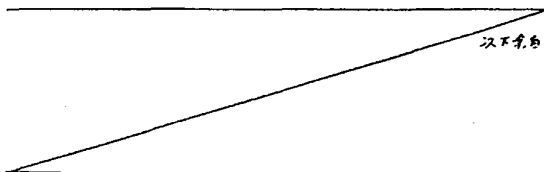
明 細 書

1. 発明の名称

被膜形成方法

2. 特許請求の範囲

1. 基板より前方に配置せられた誘導エネルギー供給部にマイクロ波の如き誘導エネルギーにより化学的に活性化された窒素または窒化物気体を有する反応性気体と加熱された基板とを反応せしめることにより基板表面上に基板の窒化物被膜を形成することを特徴とする被膜形成方法。
2. 特許請求の範囲第1項において、窒化物被膜の形成される基板表面を反応性気体の流れに平行に配置せしめたことを特徴とする被膜形成方法。
3. 特許請求の範囲第1項において、窒化物被膜として50～250Åの膜厚の窒化珪素被膜を作製することを特徴とする被膜形成方法。



3. 発明の詳細な説明

この発明は0.1～100MHz (例えば500kHz、13.56MHz) の高周波エネルギーまたは1～4GHz (例えば2.45GHz) のマイクロ波エネルギー等の誘導エネルギー (電磁エネルギーといつてもよい) を用いて水素、窒素または窒化物気体よりなる反応性気体を化学的または物理的に活性化、励起または電離分解させることによる活性のプラズマ状態にし、かかる化学的活性の雰囲気中に基板を設けることによりこの基板の表面をクリーニング・エッチすることを目的とする。

この発明は特にこのクリーニング雰囲気を還元雰囲気とするため特に水素または水素に不活性気体例えばAr、Heを0.5～50流量%混入した反応性気体に基板表面をさらすことによりクリーニング・エッチさせて表面が不純物等の異物付着または酸化が局部的に発生することを防止している。

本発明はさらにこのクリーニング・エッチさせた表面を大気中にふれさせることなく、その次の工程として雰囲気を変えることにより変えられた窒化雰囲気により決められた被膜を制御された状態で形成することを目的としている。

本発明は特に基板上に2〜250Åのうすい膜すなわち2〜25Åの極薄膜または50〜250Åの薄膜を固相—気相反応により形成させる際、その物理的また電氣的に最も敏感な界面にその製造工程に不可抗力的に発生する汚染または異物の存在を除去することを目的としている。

従来基板表面をエッチしてクリーニング（清浄化）する方法としてアルゴンの不活性気体を用いたスパッタ・エッチ方法が知られている。これはふたつの極の一方にターゲットを置き、ふたつの極間にてアルゴンガスを加速してターゲットに衝突させる。かかる衝突エネルギーにより基板表面上に付着している汚物、基板の酸化物または基板それ自体の表面部を除去する方法であり、しかしかかる方法はエネルギーが大きき力により強引に除去するため基板それ自体に損傷を与え変成してしまつた。

特に単結晶表面にあつては、表面に変成層ができ、そのためプラズマ・エッチにより損傷をアニール等で治ゆしてやるが必要不可欠であつた。さらにかかるためこの基板表面は平坦であるべき単結晶の表面が存在することはなく、そのためこの表面に単結晶被膜をうすくエピタキシャル成長さ

せんとしても不可能であつた。

またスパッタ・エッチした表面はそのターゲットの物理的形状により同一のターゲット内で局部的にきわめてその力がばらつきやすく、さらに衝突をうけるターゲットは数百個〜数十万個の大きさのクラスタ状に基板表面がエッチされ、ミクロ的にはきわめて凹凸がはげしくなつてしまつた。

本発明はかかるスパッタ・エッチとは本質的に異なつているとともに、 Cl_2 等のハロゲン化合物気体の如き反応性気体を用いたプラズマ・エッチ法とも本質的に異なり、かかる反応性気体を用いていないことが他の特徴である。

本発明は公知の方法にて半導体基板特に珪素基板表面を清浄した時、その表面には従来5〜30Åの厚さのきわめてうすい酸化物例えばナチュラル・オキサイドが存在するとされてきた。しかしエリブソメータ等で表面を精密に調査した結果、表面には珪素、フッ素、ホウ素の混合物よりなる酸性液に対しては不動態のステイン膜が形成されていることが判明した。この5〜30Åのステイン膜は空気と室温にても反応しやすく、1〜10時間放置にてあたかも基板表面が酸化したと同様の酸化物すなわちナチュラル・オキサイドが形成さ

れる。本発明は酸化しやすい不動態であるステイン膜が、水素または水素と不活性気体との混合気体中にて400〜1200°Cで珪素の水素、フッ素化合物（ SiF_4 、 H_2SiF_6 、 SiF_5H 等）となり、気化して消滅しきわめて清浄な基板表面を得ることができた事実およびその応用を目的としている。

本発明はかかるきわめて軽いクリーニングを行なうため、このクリーニング工程により基板に対するダメージは全くなく、またこの基板そのものをハロゲン等により選択的にプラズマ・エッチを行なう方法とも異なつていゝ。このため本発明の他の方法として、かかるクリーニングをした後この雰囲気中に窒素またはアンモニア等の窒化物気体または窒素と水素との混合物気体よりなる窒化物気体におきかえることによる固相（基板）—気相（反応性気体）をおこさせ、かかる被膜のひとつである界面準位を 10^{-10}eV 以下にまで下げることができ、全く理想的なものであることが判明した。

以下にその実施例に従つて本発明を示す。

実施例1

この実施例は半導体表面をクリーニングすることによりその表面上に極薄の膜厚（代表的には25Å以下特に5〜15

Å）の窒化物被膜を形成させようとするものである。

半導体基板は単結晶であつても多結晶、アモルファスまたはセミアモルファス構造のものであつてもよい。

またさらに半導体を絶縁または導体基板上に形成してその最上表面が半導体であれば、かかる複合基板を基板として用いてもよい。

半導体としては珪素、ゲルマニウムまたはヒ化ガリウム、リン化ホウ素、ヒ化ガリウム・アルミニウム等の化合物半導体に適用させた。

本実施例ではその効果を簡単に実証するため珪素を用いた。すなわち珪素表面にはナチュラル・オキサイド（以下N. O. と略す）が一般に形成されているとされていた。このN. O. は空気への放置の時間またRH（相対湿度）にも影響され、さらに形成される膜は多孔性でかつ局部的にその厚さが5〜20Åとばらついていた。しかし本発明人はこのN. O. が基板を空气中に放置してしばらくしてから形成させるものでフッ酸系液の洗浄後の1時間以内は水素、フッ素、珪素等の混合物であるステイン膜が5〜20Åの厚さに形成されているものであることを見いだした。

本実施例においてはかかるステイン膜を均質に作りこの膜の室温での空気との反応を除去するため、この表面をフッ酸

：水 = 1 : 10 ~ 1 : 100 に希釈された溶液にひたし、同時にこの表面にステイン膜（酸化シリコン）を有する基板（例えば、 SiO_2 の膜を有するシリコン基板）を同時に浸漬し、この溶液から引き上げ、この溶液から引き上げた基板を十分に洗浄し、窒素中にて乾燥させた。

その後第1図に示した装置に基板を設置した。

第1図の装置は誘導エネルギー発生源(1)、活性化室(2)、流量計(3)(4)(5)、アンモニアの如き窒化物気体導入口(6)、水素導入口(7)、ミクサー(8)、反応炉(9)、基板加熱装置(10)、ポート(11)、クリーニング・エッチさせる表面を有する基板(12)、ニードルバルブ(13)、ストップバルブ(14)、ロータリーポンプ(15)よりなっている。この装置は反応炉(9)は直径5~30cmの径があり、その長さは5m近くあつても、また誘導エネルギーを加える活性化室(2)と基板(12)を設置する場所との距離は1m以上特に2~4m離れていても、そのプラズマ化した気体のプラズマ状態は十分保持されていた。基板は反応炉(9)の内壁より少くとも3cm離し、好ましくは5~20cm離し、反応管の影響を少くした。

誘導エネルギー発生源(1)は0.1~100MHzの高周波エネルギー例えば13.56MHz、または1~10GHz例えば

2.45GHzのマイクロ波を用いてもよく、またそのエネルギーは10~1000Wで十分であつた。かかる反応系に対し前記したようなステイン膜が5~30Åの膜厚で形成されてしまつてゐる資料を第1図の如くに設置した。その後、ロータリーポンプ(15)により真空引きを行なう反応炉を10torrに至る途中の圧力にした。その後水素を(7)より10~1000cc/分導入した。この水素は純度が5N以上特に8N以上を用いた。

さらに単に誘導エネルギーを加えずに加熱のみで基板の洗浄を行なう時は水素に比べて50~90流量%の濃度のHe、Ar等の不活性気体を混入させ、混合気体を作つてもよい。そのため同様に5~500cc/分の流量の水素を(7)より導入した。

反応炉内の圧力は0.001~760torrであり、代表的には誘導エネルギーを加えそれが13.56MHzを用いる時は0.1~5torr、2.45GHzを用いるならば0.001~0.1torrである。さらに誘導エネルギーを加えずに単に加熱還元をする時は10~760torrが適していた。洗浄化は15~50分例えば10~30分かかる。

還元性雰囲気中に基板を放置した。

第2図はクリーニング条件を変えて、基板表面を洗浄化した後5N以上の純度のアンモニアガスにより500°Cにて窒化を30分行なつた。その時の形成される窒化珪素膜の膜厚の特性である。図面において誘導エネルギーを与えないと実線の曲線(1)~(3)となり、それぞれ室温、400°C、700°C、1000°C、1200°Cで水素中に基板をさらして洗浄化したものである。図面より5~15Åの膜厚の窒化膜を作るには700~1200°C特に900~1100°Cに加熱すればよいことが判明した。

このクリーニング後の窒化を500°Cではなく800°Cとすると500°Cの時の膜厚に比べて5~8Å厚くなり、1100°Cでも^{13N}4~7Å厚くなるだけであつた。このため5~20Åの膜厚の化学的に安定した膜厚の窒化珪素膜を作るには本発明がきわめて重要である。さらに窒化珪素膜をち密に作るには800~1100°Cでの製造が好ましかつた。しかしスパッタ効果の少ないマイクロ波(2.45GHz)の弱パワーを0.1~10W加えると同等のち密な界面単位の少ない2~20Åの膜厚の窒化膜を200~600°Cで作ることがで

きた。すなわち極薄膜を作るには低周波の誘導エネルギーではなくスパッタ効果の少ないマイクロ波を第1図の装置で加えるか、または逆に全く加えない熱窒化をする方向のみが好ましかつた。

以上の説明より明らかな如く、本発明は2~20Åの極薄膜厚の窒化珪素膜をピンホールがなくかつ界面単位も少ない特性とするためにはきわめて重要なもので、トンネル電流を利用したMIS型半導体装置特にMIS型太陽電池の作製にきわめて重大であつた。

本発明のクリーニング・エッチ工程が水素により行ないかつ基板表面を全く損傷しないためこの水素が表面の汚物または酸化物を水酸基としガス化してしまふ効果および汚物がなくなつたことにより発生した半導体最表面の不對結合手をSi-H等の結合により中和させる効果、さらに加えてこの活性水素の基板中に流入し基板中の不對結合手と中和する効果により活性の不對結合手または再結合中心の消滅に寄与が大であることはいふまでもない。

本実施例はクリーニング用の水素ガスをプラズマ化しなかつた。しかし誘導エネルギーにより化学的に活性化してもよい。

その際この活性化水素の基板表面のスパッタ効果を防ぐため13.56MHzにおいては0.1~5torrにて0.5~50Wとし低パワーにしても界面より20~30Åの深さまで損傷がみられてしまった。しかしまた2.45GHzにおいては0.001~0.1torrにて0.05~50W特に1~5Wとした。特にマイクロ波を用いると真空度も低いため使用水素の量も10~50cc/分と本実施例の三分の1と少くできた。またその際のイオン化率も13.56MHzが10⁻⁷であるに対し、10⁻¹と10⁻⁶倍も大きく、またパワーが少ないためスパッタ効果の損傷も0~5Åと十分少くできた。

本実施例は珪素であるが、これと同様の事実はゲルマニウム、ヒ化ガリウム等においても効果がいちじるしく観察された。

本実施例は100%水素を用いた。しかし使用中の水素の爆発等の可能性を防ぐためアルゴンガス等の不活性気体を第1図(7)より導入し水素を希釈してもよい。

実施例2

この実施例は半導体表面上に50~250Åの比較的厚い

本実施例においてもこの半導体基板とその上面に形成される被膜との界面における単位を少なくするため、このクリーニング(本実施例ではプラズマ・クリーニング)の際同時に損傷をうけた表面がアニールされるような温度すなわち珪素においては800°C以上特に1000~1200°Cがきわめて重要な効果を有していた。

さらにこのプラズマ・クリーニングを行なった後この雰囲気中に窒素を10~40%の濃度(7)より導入するがまたは6NUPの純度のアンモニアを(3)より導入した。

この後誘導エネルギーとして2.45GHzのマイクロ波を実施例1に比べて10~1000倍の出力にて与え活性化室でのイオン化率とそのプラズマ化した窒素原子の運動エネルギーを高めて基板の窒化を熱窒化とスパッタ効果を同時に合わせて用い、厚い窒化珪素膜の作製をした。またこの運動エネルギーを高めるため反応炉4の真空度も0.001~1torrと十分減圧した。

第3図は基板の温度を900°C、1000°C、1100°Cとした時の窒化時間と得られた膜厚との関係を示している。図面において曲線(30)は900°C、出力10Wとした時の

膜厚の窒化物被膜を形成しようとしたものである。

窒化物被膜の形成された半導体基板および装置は実施例1と同様とした。

被膜の形成のため実施例1と同様過酸化水素溶液(50~100°C)にひたし、表面に20~40Åの酸化珪素および水酸化珪素の化合物(混合物)よりなる被膜を形成した。その後純水清浄をし、さらにフッ酸:水 1:10~1:100の希釈パツファ・HF液にてかかる酸化物を溶去し純水清浄しその後窒素中にて乾燥させた。

かかる処理をした十分清浄な基板を用いた。この後この表面に形成されるステイン膜(5~50Å)を除去するため実施例1と同様に水素中にて600~1250°Cに加熱し還元して除去した。

かかる除去した活性の基板表面を発生させる際、本実施例においては加熱に加えて誘導エネルギー(1)を100~10000Wに加え、活性化室にて水素を活性化させた。またこの時この水素にArまたはHeの如き不活性ガスを導入し、かかる気体を同時に活性にしてそのスパッタ効果により合わせて除去効果を高めてもよい。

特性であり、30Å程度までの被膜しか得られなかつた。加えてプラズマ化しているため、スパッタ効果により界面には界面単位が 3×10^{10} ケ/εm²もしマイクロエレクトロニクスへの応用は必ずしも好都合ではなかつた。

曲線(31)は1000°C、300Wでの結果であり、50Å以上の膜厚を得ることができたため、トンネル電流を防止する程度の絶縁性を得ることができた。ヒーター(8)による基板(10)の加熱温度が1000°Cと高いため、スパッタリングによる損傷を同時にアニーリングする効果があり、界面単位は $0.5 \sim 1 \times 10^{10}$ ケ/εm²を得ることができ、集積回路のグイト絶縁物への応用が可能であつた。

内線(32)は1100°C、出力1KWとしたもので、アニール効果も十分であり、また温度が高いため100~300Åの固相-気相反応による窒化珪素膜の作製のためには初めてのきわめて厚い膜を界面単位 $1 \sim 5 \times 10^{10}$ ケ/εm²ときわめて理想的なものとして作ることができた。

曲線(33)は周波数を500KHzとしせの出力を1KWとしたものである。この場合は周波数が約1/5000であるためアンモニア分子のそのイオン化率もマイクロ波の10⁻¹

より10と1/10になつてしまい、形成された膜は電子顕微鏡的にはあらく、表面は20~100Åの凹凸がスパッタ効果により存在し、その結果みかけ上の表面積が大きくなりMIS・FETのゲート絶縁物としての膜質は実効移動率が曲線(32)の1/3~1/5にまで下つてしまつた。

すなわち窒化珪素膜を絶縁膜として十分な厚さである50~250Åの厚さに作り、かつその膜質が界面がマイクロにて平たんであり、界面単位も 1×10^{10} cm以下であること、またピンホール密度も10ヶ/cm以下であるようにするには周波数は1GHz以上の周波数例えば2.45GHzの如く高い周波数とし、かつ基板の窒化の際スパッタ効果をも併用するため0.001~1torrと高真空としかつ出力を100W~10KWと高出力とすること、また形成された被膜と基板とのスパッタによる界面単位をなくするため基板の温度を800°C以上特に1000~1200°Cとすることはきわめて重要なことであつた。またこの反応性のイオン化した気体を直流電界を被窒化物とプラズマ雰囲気との間に加え、陽極化成の効果を併用してさらに厚くさせてもよい。

また磁界によりプラズマをピンチしてさらに密度を向上さ

せて窒化度を高めてもよい。

また本発明において形成された窒化珪素膜中に酸化珪素の残存物を存在させてもよい。反応炉において活性化室の外壁を水冷(34)より水またはフロンを導入し(35)に導出して活性化室の温度が-30°C~室温となるように務めた。さらにヒーター(36)により加熱される反応炉(34)の炉心管は多結晶珪素により実施し、その内壁には窒化珪素が200~500Åの膜厚で形成されたものまたは窒化珪素の炉心管を使用した。また基板を保持するポート(37)も炉心管と同じ材料により作り、ポートのスパッタにより損傷を防いだ。

このようにして活性化した窒素により炉心管または活性化室の壁面をスパッタし、その壁面の一部の石英管が形成される被膜中にクラスタ状に混入することを防いだ。

本発明はその応用としてIG・FET(絶縁ゲイト型電界効果トランジスタ)やDIS・FET(ディプレッション・レイヤー・コントロール型電界効果トランジスタ)またはMISまたはダブルMIS型の光電変換装置または太陽電池に対してきわめて効果的であつた。

この実施例において基板は単結晶珪素にかぎらず、実施例

1に示したすべての半導体、導体または絶縁物が適用されうることはいふまでもない。

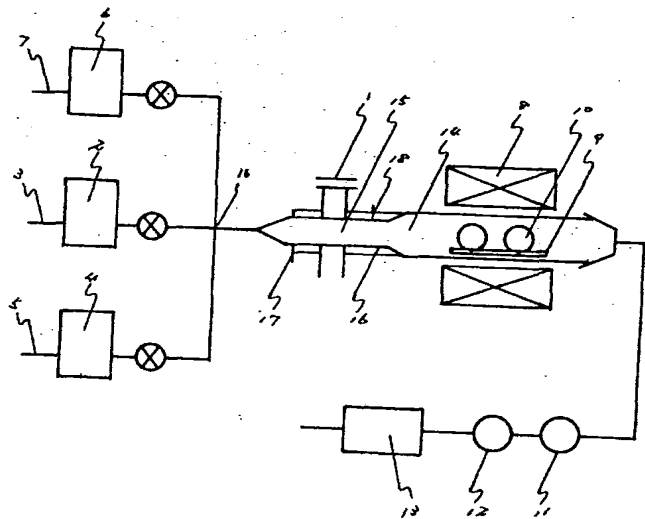
本実施例において基板は反応性気体の流れに平行においた。それは形成される被膜の反応元の前方、後方の基板の各部において均一に被膜を形成させるためであり、珪素に対し垂直にすると流れに対し表面は窒化物が肉厚となり、裏面は肉薄となり必ずしも好ましくなかつた。

4.図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施のための窒化珪素の概要を示したものである。

第2図は本発明の水素クリーニングおよび熱窒化を行なつた場合の窒化珪素膜の膜厚の特性を示す。

第3図は本発明のマイクロ波によるプラズマ窒化の膜厚の窒化時間との関係を示す。



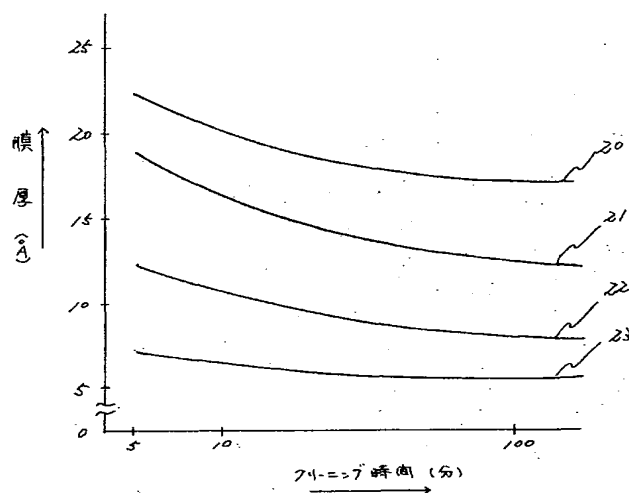
特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

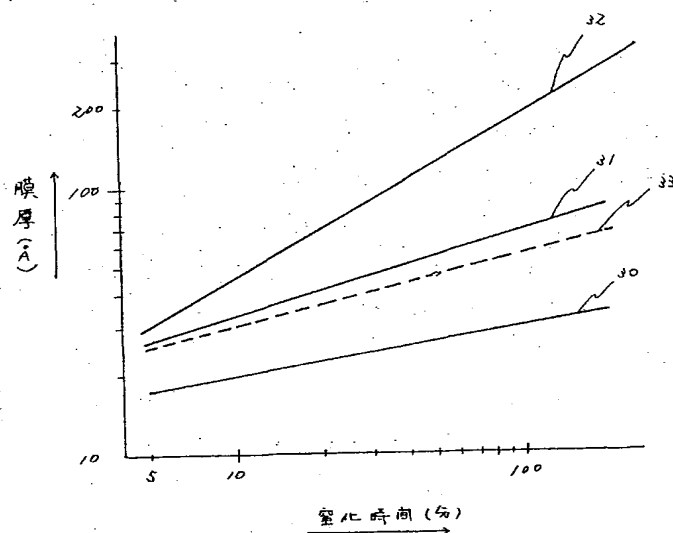
代表者 山崎 舜



第1図



第 2 図



第 3 図